

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

11042977

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 5044017 A2 930223 <No. of Patents: 001>

FORMATION OF SILICON NITRIDE FILM (English)

Patent Assignee: NISSIN ELECTRIC CO LTD

Author (Inventor): MURAKAMI HIROSHI; KIRIMURA HIROYA; OGATA KIYOSHI

IPC: \*C23C-014/06; C23C-014/35

CA Abstract No: 119(04)038057N

JAPIO Reference No: 170345C000161

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 5044017	A2	930223	JP 91224572	A	910808 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 91224572 A 910808

BEST AVAILABLE COPY

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04052317

FORMATION OF SILICON NITRIDE FILM

PUB. NO.: 05-044017 [JP 5044017 A]

PUBLISHED: February 23, 1993 (19930223)

INVENTOR(s): MURAKAMI HIROSHI

KIRIMURA HIROYA

OGATA KIYOSHI

APPLICANT(s): NISSIN ELECTRIC CO LTD [000394] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-224572 [JP 91224572]

FILED: August 08, 1991 (19910808)

INTL CLASS: [5] C23C-014/06; C23C-014/35

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD:R011 (LIQUID CRYSTALS)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1077, Vol. 17, No. 345, Pg. 161, June 30, 1993 (19930630)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To form a silicon nitride film having low stress and high adhesion to the substrate by high-frequency magnetron sputtering.

CONSTITUTION: When a silicon nitride film is formed on a glass substrate by high-frequency magnetron sputtering with a silicon target, a gaseous Ar-N(sub 2) mixture having 15-25 volume ratio of Ar to N(sub 2) is used as sputtering gas and the pressure of atmospheric gas during film formation is regulated to  $0.75 \times 10^{-3}$ - $1.25 \times 10^{-3}$  Torr.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-44017

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/06  
14/35

識別記号

庁内整理番号

8414-4K

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21)出願番号

特願平3-224572

(22)出願日

平成3年(1991)8月8日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 村上 浩

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(72)発明者 桐村 浩哉

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(72)発明者 緒方 潔

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

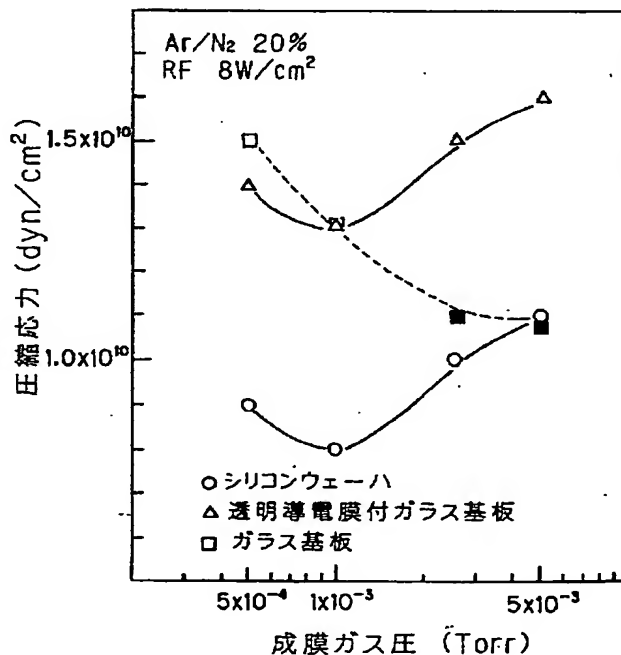
(74)代理人 弁理士 山本 恵二

(54)【発明の名称】 窒化ケイ素膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 高周波マグネトロンスパッタ法によるものであって、膜応力が低くかつ基板に対する密着性の高い窒化ケイ素膜を形成することができる方法を提供する。

【構成】 この方法は、ガラス基板上に、シリコンターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ法によって窒化ケイ素膜を形成する際に、アルゴンと窒素を混合したスパッタガスの混合比Ar/N<sub>2</sub>を15~25体積%とし、成膜時の雰囲気ガスの圧を $0.75 \times 10^{-3}$ ~ $1.25 \times 10^{-3}$ Torrとすることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上に、シリコンターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ法によって窒化ケイ素膜を形成する際に、アルゴンと窒素を混合したスパッタガスの混合比 $Ar/N_2$ を15~25体積%とし、成膜時の雰囲気ガス圧を $0.75 \times 10^{-3} \sim 1.25 \times 10^{-3} Torr$ とすることを特徴とする窒化ケイ素膜の形成方法。

【請求項2】 成膜時に前記ガラス基板を200~400℃に加熱する請求項1記載の窒化ケイ素膜の形成方法。

【請求項3】 前記窒化ケイ素膜の形成の前に、前記ガラス基板上に下地層として酸化ケイ素膜を形成しておく請求項1または2記載の窒化ケイ素膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、例えばEL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、液晶ディスプレイ等に用いられるガラス基板上に窒化ケイ素膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ELディスプレイ、液晶ディスプレイ等に使用される絶縁膜には、欠陥が少ない、低リーク電流である、長寿命である、等の高い信頼性が要求される。

【0003】 このような絶縁膜として一般に使用されているものに、窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）膜や、それと下地層である酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）との混合膜（ $SiO_2/Si_3N_4$ ）があり、これらの膜は現在では主にプラズマCVD法によって成膜されている。

【0004】 ところが、この方法によって形成された膜は、プラズマ中での成膜であるため、膜がプラズマ中の粒子によってダメージを受け、ピンホールができやすい。また、 $SiH_4$ 等の水素を含んだガスを使用しないと膜が得られないため、膜中にこの水素が入り込み、膜質が変化しやすくなるという問題もある。その他、装置に関しては、メンテナンスサイクルが短いという問題があり、今後のディスプレイの大型化、高生産性を考えた場合、問題点が多数ある。

【0005】 これに対しては、プラズマによる膜のダメージが殆どなく、緻密な膜が大面積で均一にでき、また高周波電源を用いることにより絶縁物ターゲットの使用が可能であり、しかも水素混入のない膜が容易に得られる成膜法として、高周波マグネトロンスパッタ法がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、高周波マグネトロンスパッタ法によって得られた膜は、一般に大きな圧縮応力を持ち、膜の剥離による膜特性低下の問題がある。特に、成膜後の工程に昇温プロセスを含む場合には、熱的応力も加わるため、更に膜特性が低下しやすくなる。

なる。

【0007】 そこでこの発明は、高周波マグネトロンスパッタ法によるものであって、膜応力が低くかつ基板に対する密着性の高い窒化ケイ素膜を形成することができる方法を提供することを主たる目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、この発明の窒化ケイ素膜の形成方法は、ガラス基板上に、シリコンターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ法によって窒化ケイ素膜を形成する際に、アルゴンと窒素を混合したスパッタガスの混合比 $Ar/N_2$ を15~25体積%とし、成膜時の雰囲気ガス圧を $0.75 \times 10^{-3} \sim 1.25 \times 10^{-3} Torr$ とすることを特徴とする。

## 【0009】

【作用】 成膜時のガス圧を上記範囲内に選定することによって、膜応力を抑えることができることが実験によって確かめられた。また、成膜時のスパッタガスの混合比を上記範囲内に選定することによって、膜中に気泡発生が少なく密着性の高い膜が得られることが実験によって確かめられた。

## 【0010】

【実施例】 この実施例では、一例として図1に示すような高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて、窒化ケイ素膜等の形成を行った。

【0011】 図1の装置は、図示しない真空排気装置によって真空排気される真空容器2を有しており、その内部に基板10装着用のホルダ8が設けられている。この真空容器2内には、ガス導入口4からスパッタガス6が導入される。また、基板10に対向する部分には、背後に磁石16を有するターゲット12を配置しており、これに高周波電源20からマッチングボックス18を介して高周波電力を印加してターゲット12の表面近傍で高周波マグネatron放電を起こさせ、そのプラズマによるスパッタでスパッタ粒子14をターゲット12から叩き出してそれを基板10の表面に入射堆積させるようにしている。

【0012】 この実施例の場合、ターゲット12にはシリコンターゲット（純度5N）を使用し、それに印加する高周波電力は $8W/cm^2$ とした。但し、この高周波印加電力はこれに限られるものではなく、例えば $4 \sim 12W/cm^2$ 程度であれば良い。また、スパッタガス6としてアルゴンと窒素との混合ガスを用い、その混合比 $Ar/N_2$ を約20体積%（但しそれ以外に変化させる場合もある）、成膜時の雰囲気ガス圧を約 $1 \times 10^{-3} Torr$ （但しそれ以外に変化させる場合もある）にした。

【0013】 また、酸化ケイ素／窒化ケイ素複合膜形成の場合は、先にアルゴンと酸素の混合ガスによって酸化ケイ素膜を形成した後に、上記方法により窒化ケイ素膜

を形成した。

【0014】まず、①シリコンウェハ、②透明導電膜が蒸着されたガラス基板、③ガラス基板の3種の基板上に酸化ケイ素／窒化ケイ素複合膜を形成した時の応力を図2に示す。この場合、膜の評価として、成膜前後の基板の反りの変化量から応力を算出した。

【0015】同図から、ガラス基板上を除き、成膜ガス圧に対して同じような傾向があり、ガス圧が $1 \times 10^{-3}$  Torr 付近の時に最小の応力を持つ膜が得られることが分かる。また、ガラス基板の場合は、■印において膜に気泡や剥がれが生じていることが顕微鏡観察により分かった。このことから、■印の膜については、生じた応力が大き過ぎたため、気泡、剥がれが発生し、これにより応力緩和が生じたものと考えられる。一方、 $1 \times 10^{-3}$  Torr 付近で成膜した膜については気泡の発生はなかった。

【0016】以上のことから、成膜ガス圧を $1 \times 10^{-3}$  Torr 付近にする、より具体的には $\pm 25\%$ 程度の幅を見込んで $0.75 \times 10^{-3} \sim 1.25 \times 10^{-3}$  Torr 程度にすることにより、膜応力を抑えることができ、膜の気泡や剥がれの発生による特性低下の問題が解決されることが分かる。

【0017】また、スパッタガスの混合比Ar/N<sub>2</sub>に関しては、酸化ケイ素／窒化ケイ素複合膜の熱処理試験(650℃×80分)を行った結果を図3に示す。同図(A)はAr/N<sub>2</sub>が0体積%の場合であり、膜中に多数の気泡(図中黒丸)が生じている。同図(B)はAr/N<sub>2</sub>が20体積%の場合であり、膜中に気泡は全く生じていない。同図(C)はAr/N<sub>2</sub>が40体積%の場合であり、膜中に気泡が少し生じている。

【0018】このことから、窒化ケイ素膜形成時のスパッタガスの混合比Ar/N<sub>2</sub>は、20体積%付近、より具体的には $\pm 25\%$ 程度の幅を見込んで15~25体積%程度が適していることが分かる。

【0019】更に、後工程に昇温プロセスがある場合、前述したように膜の持つ応力に熱応力が加わるため、上に述べた膜応力が最小となる条件に加えて、熱応力発生に耐え得る高密度性を持つ条件を検討した。その結果、基板をある程度加熱して成膜することで、後工程の昇温プロセスで膜剥がれを起こし始める温度と昇温成膜温度との相関を見出した。図4に成膜時の基板温度と、成膜後の熱処理温度との関係を示す。図中白丸は、熱処理しても膜剥がれがないことを示している。

【0020】この図より、300℃前後の基板加熱により、現在市販されている耐熱ガラスの歪点(約650℃)まで熱剥がれのない窒化ケイ素あるいは酸化ケイ素／窒化ケイ素複合膜が得られることが分かる。もっとも、基板加熱温度は300℃に限られるものではなく、後工程の昇温プロセスで受ける温度等を考慮して、20

0~400℃に選定すれば十分効果はある。

【0021】また、成膜ガス圧が約 $1 \times 10^{-3}$  Torr、スパッタガスの混合比Ar/N<sub>2</sub>が約20体積%、基板加熱温度が約300℃の条件で成膜した膜の熱処理前後の各種特性を測定した結果を図5に示す。破壊電圧強度V<sub>bd</sub>、性能指数Q<sub>max</sub>、比誘電率 $\epsilon/\epsilon_0$ のいずれも、熱による特性劣化が殆どないことが確認された。

【0022】なお、上記例のように窒化ケイ素膜の下地層として酸化ケイ素膜を設けて酸化ケイ素／窒化ケイ素複合膜とすれば、膜の絶縁性がより高まってより低リーク電流化が可能になるが、酸化ケイ素膜は必ずしも設けなくても良い。

【0023】また、ガラス基板上には、ELディスプレイや液晶ディスプレイで良く使用される透明導電膜をパターン化しておいても良いのは勿論である。

【0024】

【発明の効果】以上のようにこの発明によれば、成膜時のガス圧およびスパッタガスの混合比を上記範囲内に選定することによって、室温成膜の場合でも、膜応力が低くかつ基板に対する密着性の高い膜剥がれのない窒化ケイ素膜を形成することができる。また室温成膜にすれば、基板の加熱時間が不要になるので、生産性も高くなる。しかも、この発明の方法は高周波マグネトロンスパッタ法であるため、緻密な膜が得られ、大面積化も容易であり、また形成された膜に水素混入がないため経時変化が少なく、しかもプラズマによる膜のダメージも少ない。

【0025】また、成膜時にガラス基板を加熱すれば、耐熱性のより高い膜を得ることができる。

【0026】また、窒化ケイ素膜の下地層に酸化ケイ素膜を形成すれば、より低リーク電流の膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 高周波マグネトロンスパッタ装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】 成膜ガス圧を変えて膜の圧縮応力を測定した結果を示す図である。

【図3】 スパッタガスの混合比を変えて熱処理試験を行った結果を示す図である。

【図4】 成膜時の基板温度と熱処理温度との関係を示す図である。

【図5】 熱処理後の各種膜特性を測定した結果を示す図である。

【符号の説明】

2 真空容器

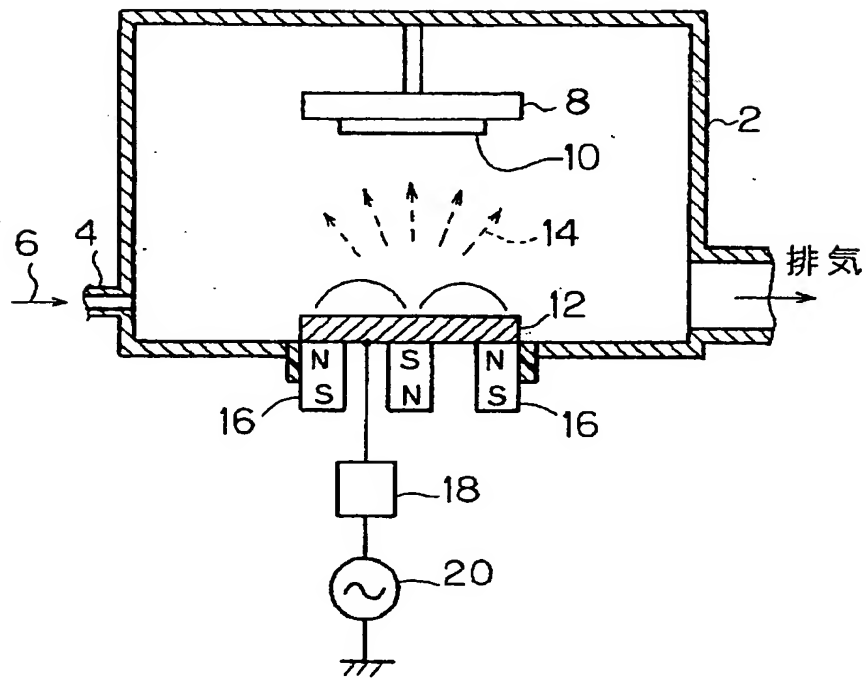
6 スパッタガス

10 基板

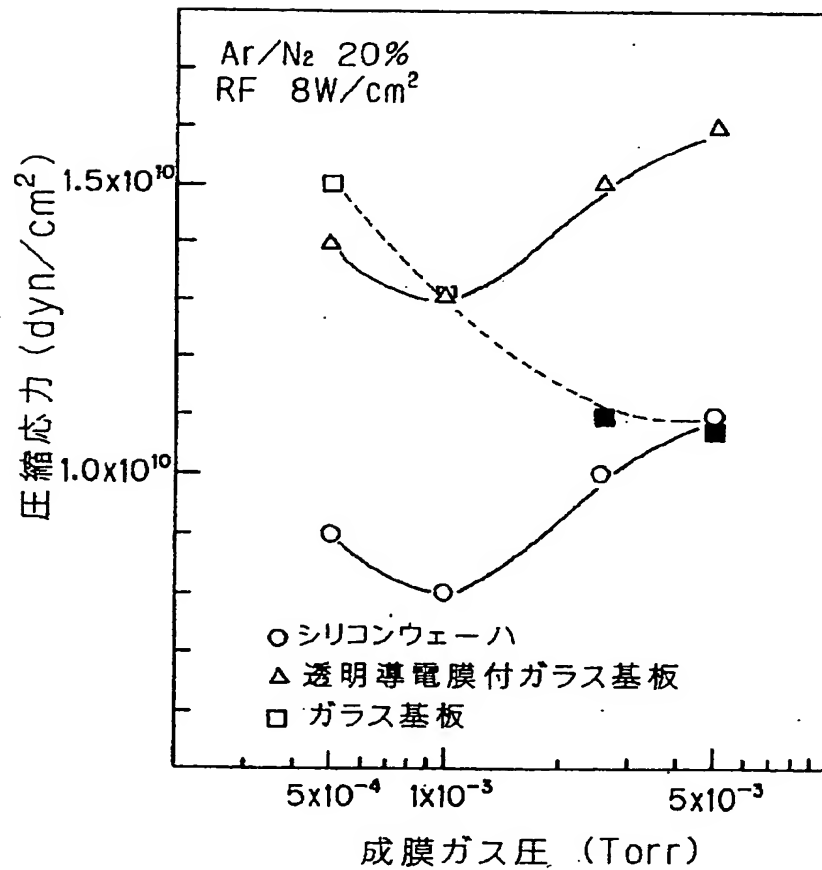
12 ターゲット

20 高周波電源

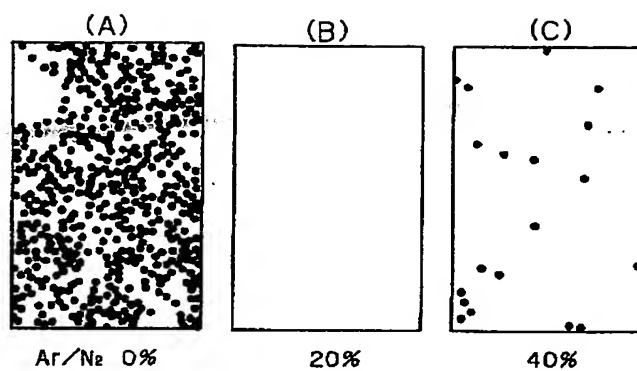
【図1】



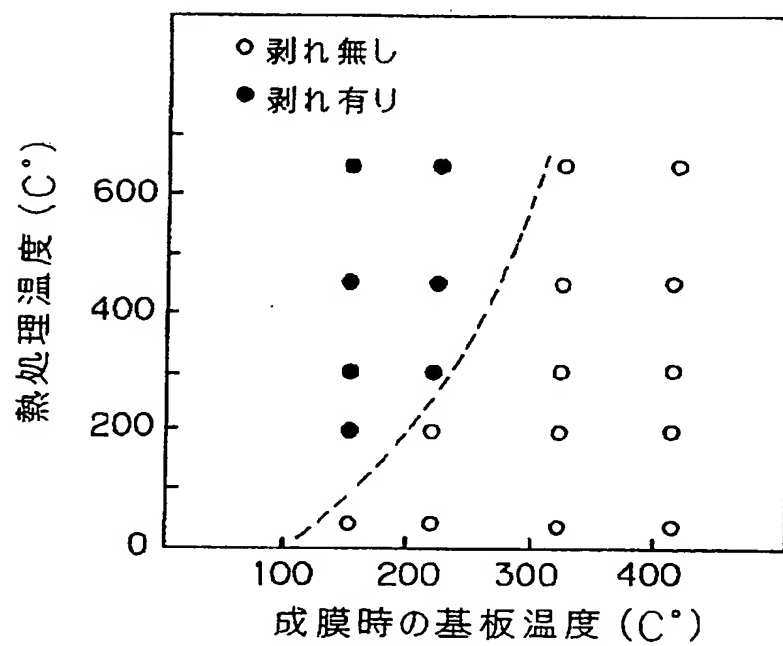
【図2】



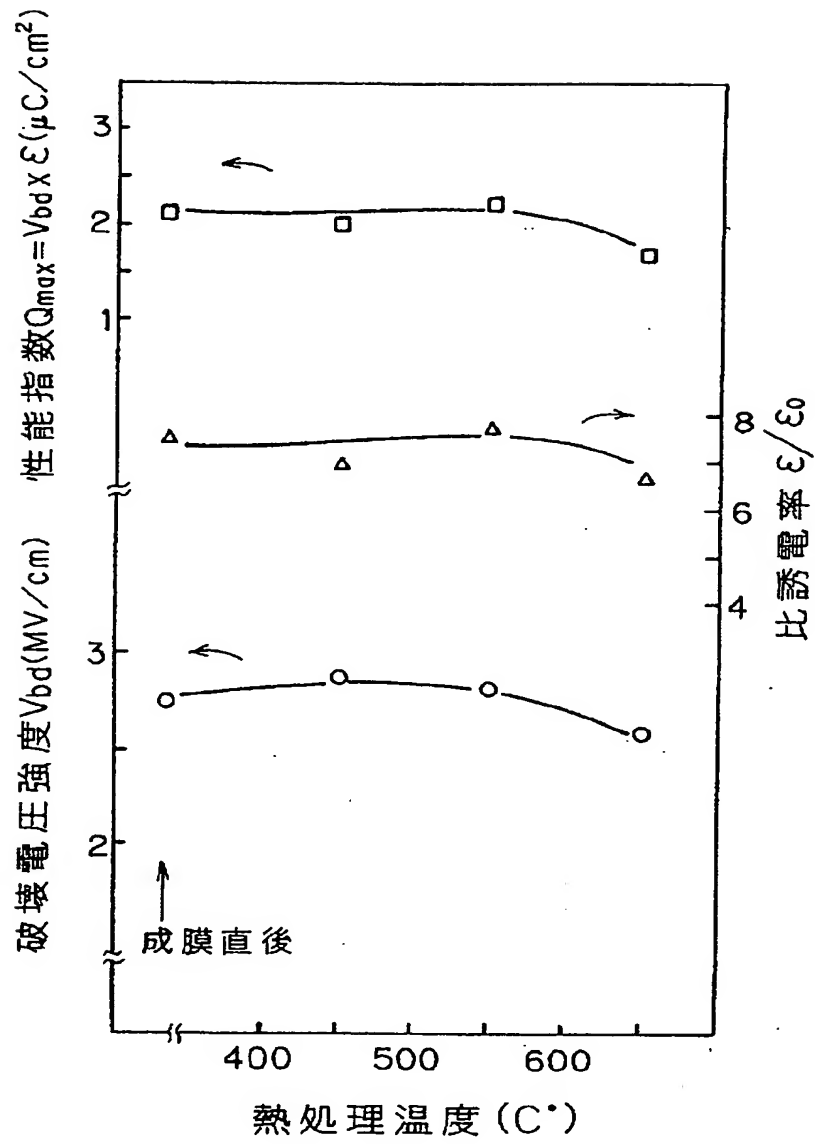
【図3】



【図4】



【図5】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.